

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002170582 A**

(43) Date of publication of application: **14.06.02**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

(21) Application number: **2000368531**

(22) Date of filing: **04.12.00**

(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO LTD TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor:
**MORITA YOSHIKAZU
KAMOSHITA SHINICHI
KANAZUKI TOSHIKI
IZUMI KEIJI
TAKAHASHI TAKESHI**

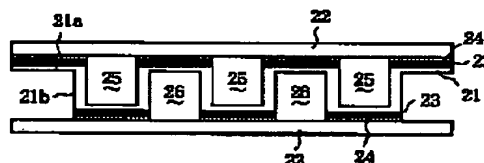
**(54) FUEL BATTERY SEPARATOR AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stainless steel separator for a fuel battery which is both low contact-resistant and high corrosion-resistant.

SOLUTION: The substrate of the fuel battery separator is a stainless steel plate wherein a carbon layer is formed at a surface part contacting a gas diffusion electrode through a carbon diffusion layer while a passive coat is formed at a remaining surface part. The carbon diffusion layer and the carbon layer are formed by painting a carbon paint on the surface part of a stainless steel plate molded into a prescribed separator shape, which is heated to 600-1000°C in a reducing gas atmosphere.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-170582

(P2002-170582A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

テ-マ-ト*(参考)

Y 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-368531(P2000-368531)

(22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 守田 芳和

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

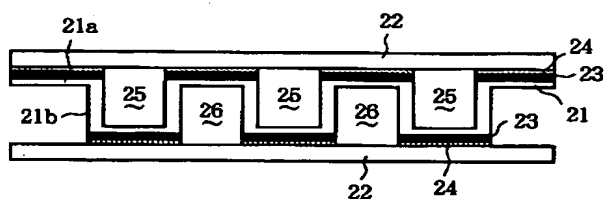
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低接触抵抗及び高耐食性を両立させた燃料電池用ステンレス鋼製セパレータを得る。

【構成】 この燃料電池用セパレータは、ガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン拡散層を介してカーボン層が形成され、残りの表面部分に不動態皮膜が形成されたステンレス鋼板を基材としている。カーボン拡散層及びカーボン層は、所定のセパレータ形状に成形されたステンレス鋼板の表面部分にカーボン系塗料を塗布し、還元性ガス雰囲気中で600～1000℃に加熱することにより形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン拡散層を介してカーボン層が形成され、残りの表面部分に不動態皮膜が形成されたステンレス鋼板を基材とし、前記カーボン拡散層及び前記カーボン層は、所定形状に成形された後のステンレス鋼板に設けられたものであることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 セパレータ形状に成形したステンレス鋼板の表面に不動態皮膜を生成させ、ガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン系塗料を塗布し、還元性ガス雰囲気中で600～1000℃に加熱することによりカーボン拡散層及びカーボン層をステンレス鋼板表面に形成することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池を始めとする低温で稼動する燃料電池のステンレス鋼製セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池のなかでも、固体高分子型の燃料電池は、100℃以下の温度で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。また、各部材が固体からなるため、構造が簡単でメンテナンスが容易であり、振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。更に、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率が高く、騒音が小さい等の長所を備えている。これらの長所から、電気自動車搭載用としての用途が検討されている。ガソリン自動車と同等の走行距離を出せる燃料電池を自動車に搭載できると、NO_x、SO_xの発生がほとんどなく、CO₂の発生が半減する等のように環境に対して非常にクリーンなものになる。

【0003】 固体高分子型燃料電池は、分子中にプロトン交換基をもつ固体高分子樹脂膜がプロトン導電性電解質として機能することを利用したものであり、他の形式の燃料電池と同様に固体高分子膜の一侧に水素等の燃料ガスを流し、他側に空気等の酸化性ガスを流す構造になっている。具体的には、固体高分子膜1は、両側に酸化極2及び燃料極3が接合され、それぞれガスケット4を介してセパレータ5を対向させている(図1a)。酸化極2側のセパレータ5には空気供給口6、空気排出口7が形成され、燃料極3側のセパレータ5には水素供給口8、水素排出口9が形成されている。

【0004】 セパレータ5には、水素g及び酸素又は空気oの導通及び均一分配のため、水素g及び酸素又は空気oの流動方向に延びる複数の溝10が形成されている。また、発電時に発熱があるため、給水口11から送り込んだ冷却水wをセパレータ5の内部に循環させた後、排水口12から排出させる水冷機構をセパレータ5に内蔵させている。水素供給口8から燃料極3とセパレ

ータ5との間隙に送り込まれた水素gは、電子を放出したプロトンとなって固体高分子膜1を透過し、酸化極2側で電子を受け、酸化極2とセパレータ5との間隙を通過する酸素又は空気oによって燃焼する。そこで、酸化極2と燃料極3との間に負荷をかけるとき、電力を取り出すことができる。

【0005】 燃料電池は、1セル当りの発電量が極く僅かである。そこで、セパレータ5、5で挟まれた固体高分子膜を1単位とし、複数のセルを積層することによって取出し可能な電力量を大きくしている(図1b)。多数のセルを積層した構造では、セパレータ5の抵抗が発電効率に大きな影響を及ぼす。発電効率を向上させるためには、導電性が良好で接触抵抗の低いセパレータが要求され、リン酸型燃料電池と同様に黒鉛質のセパレータが使用されている。

【0006】 黒鉛質のセパレータは、黒鉛ブロックを所定形状に切り出し、切削加工によって各種の孔や溝を形成している。そのため、材料費や加工費が高く、量産化が困難なことから、全体として燃料電池の価格を高騰させると共に、生産性を低下させる原因になっている。しかも、材質的に脆い黒鉛でできたセパレータでは、振動や衝撃が加えられると破損する虞れが大きい。そこで、プレス加工やパンチング加工等によって金属板からセパレータを作ることが特開平8-180883号公報で提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 金属製セパレータは、耐衝撃性、ガス不透透性等、セパレータの要求特性を満足し、強度面でもカーボン質セパレータに比較して信頼性が格段に高い。しかし、従来の金属製セパレータは、固体高分子型燃料電池用としての使用可能性が示されているものの、セパレータに要求される電気伝導性及び耐食性の双方を十分に満足する材料が提案されていない。

【0008】 因みに、耐食材料として代表的なステンレス鋼は表面に生成している強固な不動態皮膜によって優れた耐食性を発現するが、不動態皮膜によって接触電気抵抗が大きくなる。金属を基材とするセパレータで電気伝導性及び耐食性を両立させるためには、優れた耐食性を呈するコーティング層の形成が考えられる。実際、特開平8-180883号公報では、貴金属のコーティングが紹介されている。しかし、高価な貴金属コーティングは、電池セルのコストを上昇させる原因であり、経済面から燃料電池の普及に制約を加える。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、ステンレス鋼表面に生成している不動態皮膜に起因する優れた耐食性を活用すると共に、酸化極及び燃料極(以下、ガス拡散電極という)に接触する部分にカーボン層を形成することにより接触電気抵抗を大幅に低下し、耐食性及び低電気

抵抗を両立させたステンレス鋼製セパレータを提供することとする。

【0010】本発明の燃料電池用セパレータは、その目的を達成するため、ガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン拡散層を介してカーボン層が形成され、残りの表面部分に不動態皮膜が形成されたステンレス鋼板を基材とし、前記カーボン拡散層及び前記カーボン層は、所定形状に成形された後のステンレス鋼板に設けられたものであることを特徴とする。

【0011】この燃料電池用セパレータは、セパレータ形状に成形したステンレス鋼板の表面に不動態皮膜を生成させ、ガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン系塗料を塗布し、還元性ガス雰囲気中で600～1000℃に加熱することによりカーボン拡散層及びカーボン層をステンレス鋼板表面に形成することにより製造される。

【0012】

【実施の形態】セパレータ基材には、フェライト系、オーステナイト系、二相系等の各種ステンレス鋼板が使用される。燃料ガス及び酸化ガス流路をもつ所定セパレータ形状にステンレス鋼板をプレス成形した後、脱脂、洗浄等の前処理を施し、カーボン系塗料を塗布し、加熱焼成によってカーボン層を形成する。必要に応じ、粗面化処理を施すことにより、ステンレス鋼板に対するカーボン層の密着性を向上させるため、必要に応じて電解エッチング、化学エッチング、超音波ホーニング、ショットブラスト等の粗面化処理を施すこともできる。

【0013】カーボン系塗料としては、優れた導電性を呈するカーボン粒子又はカーボン粒子前駆体が分散されているものであれば良く、含有量や分散媒に制約を受けるものではない。カーボン粒子としては、粒状黒鉛やカーボンブラック等が使用される。たとえば、カーボン粒子を有機分散媒に分散させた導電性カーボン系インク等の塗料であっても、加熱焼成時に有機分散媒が分解・消失するので、有機物残渣のないカーボン拡散層及びカーボン層がステンレス鋼板表面に形成される。また、還元雰囲気中での加熱処理のため、有機分散媒の分解で生じたCはカーボン層の一部になる。

【0014】カーボン系塗料は、スプレー塗装、刷毛塗り、印刷、転写等、適宜の方法でステンレス鋼板の所定表面部分に塗布される。塗布後、還元性ガス雰囲気中で600～1000℃に加熱することによりステンレス鋼板とカーボン粒子との間で相互拡散反応が生じ、カーボン拡散層が形成される。このカーボン拡散層を介してカーボン層が形成されるため、ステンレス鋼基材に対するカーボン層の密着性が向上する。また、接触抵抗増加の原因である不動態皮膜が消失し、電気伝導性の良いステンレス鋼基材とカーボン粒子が拡散しているため、実質上の接触抵抗がステンレス鋼基材上に形成されたカーボン層の呈する値となる。加熱雰囲気としては、ステンレ

ス鋼基材とカーボン層との間で強固な結合層を得るため、 H_2 、 H_2-N_2 等の還元性雰囲気が好き。ステンレス鋼板／カーボン粒子の相互拡散反応は加熱温度600℃以上で顕著に促進されるが、特に表面が平滑なステンレス鋼板を使用するとき1000℃を超える加熱温度ではカーボン層が剥離しやすくなる。

【0015】

【作用】金属製セパレータは、材質にもよるがカーボン製に比較して比抵抗が小さく、電気伝導性に優れている。しかし、金属板の表面には電気抵抗の高い酸化皮膜が通常生成している。特に、過酷な腐食雰囲気に曝される燃料電池用セパレータでは腐食反応が進行し、表面抵抗を増加させる酸化皮膜が成長しやすい。生成した酸化皮膜は、セパレータとガス拡散電極との接触抵抗を増大させ、結果として燃料電池の発熱損失が大きくなる。カーボン系塗料を塗布することにより接触抵抗の低いカーボン層をセパレータ基材表面に形成することも検討されている。しかし、カーボン層を形成しただけでは、十分に低い接触抵抗が得られない。また、カーボン層を形成したステンレス鋼板をセパレータ形状に成形すると、密着性が不十分なカーボン層がステンレス鋼板から脱落しやすい。

【0016】そこで、本発明においては、セパレータ形状に成形したステンレス鋼を酸洗及び不動態化処理し、カーボン系塗料を塗布した後、還元ガス雰囲気中で600～1000℃の温度に加熱することによって拡散層を形成させ、カーボン層とセパレータ基材との接触抵抗を低下させ、電気伝導性を改善している。カーボン系塗料は、ガス拡散電極に接触するセパレータの表面部分のみに塗布される。具体的には、ステンレス鋼板を矩形波状に成形してセパレータ基材21とし、ガス拡散電極22に接するセパレータ基材21の表面部分21aにカーボン系塗料を塗布し、側面部分21bは無垢のステンレス鋼表面とする（図2）。ステンレス鋼板とカーボン層24を加熱拡散させることにより、ステンレス鋼表面に形成されていた不動態皮膜が消失し、電気伝導性が改善される。

【0017】ステンレス鋼基材にカーボンを拡散させてカーボン拡散層23を形成した部分の耐食性は、不動態皮膜が消失しているため、直上に形成されているカーボン層24のバリア効果によって確保される。したがって、カーボン層24層が厚いほど、耐食性が良好といえる。しかし、カーボン層24の厚みは、コスト、加工性等の観点からの制約を受ける。具体的には、厚いカーボン層24を形成すると、コーティング後の加熱やスタックの組立て時にカーボン層が剥離しやすくなり、カーボン層24の欠陥部を起点としてステンレス鋼が腐食する場合がある。逆に、薄いカーボン層24では、十分な遮蔽効果が得られず耐食性に劣る。この点、耐食性の確保及び経済性の面からカーボン拡散層23を形成すること

は好ましいことではなく、電気伝導性が要求される部分、換言するとガス拡散電極21との接触部だけにカーボン拡散層23を形成することが好ましい。

【0018】セパレータ構造を想定すると、ガス拡散電極22に接する部分の面積は全セパレータ面積の1/3以下であり、残りのガス及び生成水の搬送部では導電性処理を施さない不動態皮膜又はカーボン層24を形成する。セパレータ基材21としては、比較的厚みのあるステンレス鋼板に張出し加工、プレス成形等で複数の条溝を付けたものも使用できる(図3)。カーボン系塗料を塗布したセパレータ基材21を還元ガス雰囲気置き、600～1000℃に加熱すると、カーボン系塗料の分散媒が分解消失し、カーボン拡散層23を介してカーボン層24が形成される。カーボン拡散層23の形成により、ガス拡散電極22との接触抵抗が大幅に低減する。カーボン拡散層23の上に形成されているカーボン層24は、燃料電池のスタックを組み立てたとき、ステンレス鋼製セパレータとガス拡散電極22との間に挟まれ、カーボン拡散層23の欠落が抑制される。また、カーボン拡散層23を電池セル内の過酷な環境から遮断することにより、ステンレス鋼製セパレータの耐食性が維持される。

【0019】カーボンを付着拡散させていない側面部分21bは、ステンレス鋼本来の防食機能を発揮させるため不動態皮膜を形成させている。本発明例では、プレス、折曲げ加工等によってセパレータを作成した後、カーボン系塗料を塗布するための前処理として酸洗及び不動態化処理を施している。これらの前処理は、コーティングしないセパレータ基材21に健全な不動態皮膜を形成させ、耐食性を向上させる効果を奏する。

【0020】固体高分子型燃料電池では、小型で高効率の出力を得るため電池本体に対する発電面積を大きく採ることが検討されており、その結果としてセパレータ形状が複雑になっており、プレス加工、フライス加工等で基材表面が不規則に研削される。ステンレス鋼板をセパレータ基材21とする場合、このような表面状態のまま

燃料電池スタックを作製すると短時間で腐食が発生し、電池特性の低下につながる。この点、酸洗や不動態化処理を施すと、ステンレス鋼表面に存在している汚れや押込み疵等が除去されると共に、腐食に対するバリア効果の優れた不動態皮膜が形成される。したがって、腐食の起点がなくなり、発錆しがたいセパレータ基材21となる。なかでも、硫酸浸漬による不動態化処理は、不動態皮膜中にCrリッチなクロム酸化物層を形成し、環境遮断性能を向上させる。

【0021】また、水素気流中600～1000℃に加熱することにより、不動態皮膜の表面が還元作用を受け、更にCr量が富化された不動態皮膜が均一に形成され、セパレータの特性として要求される耐金属イオン溶出性が向上する。この場合の加熱温度は600～1000℃としているが、可能な限りの高温加熱が好ましい。低すぎる加熱温度ではクロム炭化物の形成に起因して耐食性が低下し、1000℃を超える加熱温度ではカーボン層24の剥離により加熱炉内が汚染される虞がある。

【0022】カーボン拡散層23及びカーボン層24が形成されたセパレータ基材21を両側からガス拡散電極22でセパレータ基材21を挟み込むと、燃料ガス流路25及び酸化性ガス流路26が形成される。セパレータ基材21は、ガス拡散電極22側ではカーボン拡散層23及びカーボン層24を介した接触により接触抵抗が低くなる。他方、燃料電池セル内の過酷な腐食雰囲気曝される側面部分21bでは不動態皮膜が強化されているため、金属イオンの溶出が抑制される。

【0023】

【実施例1】表1の組成をもつ各種ステンレス鋼板を張出し加工した後、塩酸酸洗し、張出し部にカーボン系塗料(CH1、十条ケミカル株式会社製)を塗布した。次いで、120℃×15分でカーボン系塗料をステンレス鋼板に焼き付け、乾燥膜厚5μmのカーボン層を形成した。焼付け直後に接触抵抗を測定したところ、酸洗直後のステンレス鋼板より高い接触抵抗を示した。

【0024】

表1：実施例で使用したステンレス鋼

鋼種	合金成分及び含有量 (質量%)					
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
A	0.06	0.54	0.82	9.0	18.3	—
B	0.02	0.56	1.70	12.9	17.3	2.3
C	0.01	0.28	0.19	—	22.8	1.1
D	0.02	0.50	0.41	24.8	24.9	5.0

【0025】更に、カーボン層が形成されたセパレータ基材を75% H₂-N₂気流中に置き、加熱速度20℃/分で昇温し、700℃又は900℃に2秒間保持した

後、急冷した。加熱処理されたセパレータ基材の表面部断面を観察すると、平均厚み0.1μmのカーボン拡散層を介し平均厚み3μmのカーボン層が形成されている。

た。また、セパレータ基材の接触抵抗は、表2に示すように $2 \sim 3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ まで低減した。この値は、カーボンとはほぼ同等の接触抵抗値である。同じ加熱処理であっても加熱温度が 500°C と低い場合には、十分なカーボン拡散層が形成されず、接触抵抗の大幅な低下はみられなかった。しかし、 1000°C と高すぎる温度で加熱処理するとカーボン層の剥離が生じ、この場合にも接触抵抗が十分に低下しなかった。

【0026】側面部分21bの耐食性は、カーボン拡散層23及びカーボン層24が形成された部分と区別する

表2：加熱処理が接触抵抗の低下に及ぼす影響

試験番号	鋼種	加熱条件	表面部分の接触抵抗 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	側面部分の耐食性	区分
1	A	塗布→ 700°C 加熱	3.0	○	本発明例
2	A	塗布→ 900°C 加熱	2.8	○	
3	B	塗布→ 700°C 加熱	2.8	○	
4	C	塗布→ 700°C 加熱	3.1	○	
5	C	塗布→ 900°C 加熱	2.8	○	
6	D	塗布→ 700°C 加熱	2.9	○	
7	A	塗布まま	20	○	比較例
8	A	塗布なし	90	○	
9	B	塗布まま	18	○	
10	B	塗布なし	130	○	
11	C	塗布→ 500°C 加熱	18	○	
12	C	塗布→ 1000°C 加熱	18	○	
13	C	塗布まま	19	○	
14	C	塗布なし	90	○	
15	D	塗布まま	25	○	
16	D	塗布なし	50	○	

【0028】

【実施例2】表1の鋼種Cを電解エッチングにより粗面化した。電解エッチングには、 Fe^{3+} を 75 g/l 含む液温 50°C の塩化第二鉄水溶液を使用し、アノード電流密度 2.0 kA/m^2 、カソード電流密度 2.0 kA/m^2 、処理時間60秒と一定した条件下で交番電流サイクル 2.5 Hz で交番電解した。電解エッチングされたステンレス鋼板は、表面粗さが $R_a = 0.8 \mu\text{m}$ であった。

【0029】粗面化したステンレス鋼板をコルゲート加工し、セパレータ形状に作製した。次いで、30質量%の硝酸溶液に浸漬して不動態化処理し、ガス拡散電極22との接触部にカーボン系塗料(CH-1)を塗布し焼

ため、未加工の基材に対して所定の酸洗、加熱を施した後で評価した。耐食性試験では、 90°C の希硫酸水溶液に試験片を浸漬し、重量減少率で耐食性を調査した。 25°C で $\text{pH}2$ に調整した試験液を使用し、168時間浸漬後の重量減少率が 0.1 g/m^2 以下を○、 0.1 g/m^2 を超えるものを×と評価した。何れの実施例でも、酸洗前の基材に比較して重量減少量が少なく、耐食性の向上が確認された。

【0027】

き付けた。カーボン系塗料焼付け後の接触抵抗は、粗面化処理していないステンレス鋼に比較して小さくなり、 $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。更に、カーボン層24が形成されたセパレータ基材21を $75\% \text{ H}_2\text{-N}_2$ 気流中に置き、加熱速度 20°C/分 で昇温し、 900°C に2秒間保持した後、急冷した。熱処理されたセパレータ基材21の接触抵抗は、 $2.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に低い値であった。

【0030】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の燃料電池用セパレータは、基材に使用されるステンレス鋼板をセパレータ形状に成形した後で、ガス拡散電極に接触する表面部分にカーボン系塗料を塗布して還元ガス雰囲気

中での加熱処理によってカーボン拡散層を介してカーボン層を形成している。そのため、ガス拡散電極に接触する部分ではカーボンと同等の低い接触抵抗を示し、燃料電池セル内の過酷な雰囲気曝される部分では環境遮断機能の高い不動態皮膜によってセパレータ基材が保護されている。そのため、電気伝導性及び耐食性を両立させたステンレス鋼製セパレータとして使用され、燃料電池の軽量化及び低コスト化が図られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の固体高分子膜を電解質として使用した燃料電池の内部構造を説明する断面図(a)及び分解斜

視図(b)

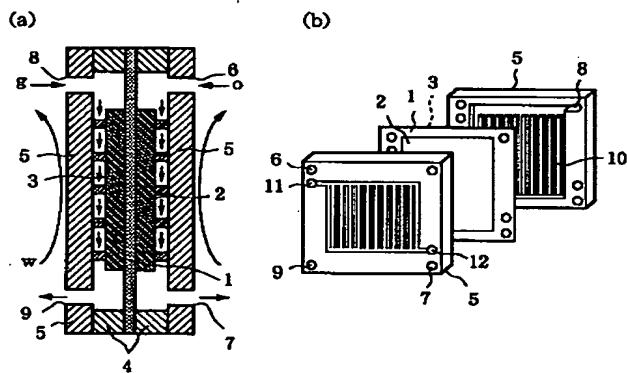
【図2】 矩形波状に成形したステンレス鋼板のガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン拡散層及びカーボン層を設けた例

【図3】 複数の条溝を形成したステンレス鋼板のガス拡散電極と接触する表面部分にカーボン拡散層及びカーボン層を設けた例

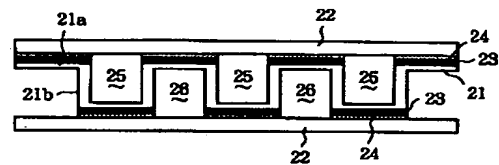
【符号の説明】

21：セパレータ基材 21a：表面部分 21b：側面部分
22：ガス拡散電極 23：カーボン拡散層 24：カーボン層

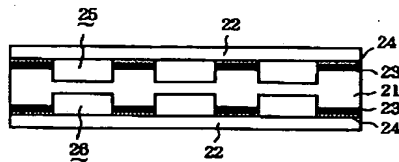
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鴨志田 真一
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 金月 俊樹
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 和泉 圭二
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 高橋 剛
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 EE05 EE08
HH08